Zur Kenntnis von Merkurikomplexen, die verschiedene Anionen besitzen.

Inaugural-Dissertation,

die

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Kgl. Universität zu Breslau

zur

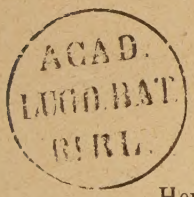
Erlangung der philosophischen Doktorwürde

am Sonnabend, den 13. August 1904, vormittags 10 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Wilhelm Fulda.



Opponenten:

Herr cand. phil. **H. Schäfer,**

Herr cand. phil. **P. Müller.**

Breslau

Buchdruckerei H. Fleischmann

1904.

Meinem Oheim

Wilhelm Fulda

Einleitung.

Es ist lange bekannt, dass Merkurihaloide auch in solchen Alkalisalzlösungen, die kein Ion mit dem Quecksilbersalz gemeinsam haben, nicht unbeträchtlich löslich sind. Als Beispiel möge die Löslichkeit des HgJ_2 in KCl und NH_4-Salzen dienen (Dammer, Handbuch für anorg. Chemie II, 2, S. 870).

Man hat Vorgänge dieser Art auf Komplexbildungen zurückzuführen, d. h. darauf, dass sich das Quecksilbersalz mit den Anionen des Alkalisalzes zu komplizierteren Anionen verbindet.

Es sind eine ganze Reihe von den Merkurihaloidkomplexen in fester Form isoliert, bei denen das Quecksilber- und Alkalisalz dasselbe Anion haben[1]).

Im Gegensatz hierzu sind feste Komplexe mit verschiedenen Anionen nur in geringer Anzahl bis jetzt untersucht worden. Im oben genannten Handbuch sind folgende Komplexe dieses Typus' aufgeführt: Von $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2 Oxysalze, deren Existenz nach der Arbeit von Cox[2]) ziemlich zweifelhaft ist,

$[Hg(NO_3)_2 \; HgJ_2]$, $[2Hg(NO_3)_2\,3HgJ_2]$,
$[Hg(NO_3)2HgJ_2]$, $[Hg(NO_3)_2\,2HgS]$,
$(3Hg_3As_2O_8 \cdot 5HgCl_2 \cdot 8HgO; \; 62H_2O)$, $[HgSO_4 \cdot HCl]$,
$[HgSO_4\,2HCl]$. Häufig sind die isolierten Komplexe beim

[1]) s. Sherrill, Ztschr. f. physik. Chemie 43 (1903).
[2]) Ztschr. f. anorg. Chem. 40 (1904). 1.

$Hg(CN)_2$ und $Hg(SCN)_2$, von denen Dammer eine grosse Anzahl aufzählt.

Diese Komplexe mit verschiedenen Anionen möchte ich auf Vorschlag von Herrn Professor Abegg als „gemischtanionische“ bezeichnen.

Weiter unten werde ich noch einen neuen festen Komplex dieser Art beschreiben. Ferner habe ich einmal aus einer Kaliumrhodanidlösung, die mit HgJ_2 übersättigt war, ein aus durchsichtigen, grünlich schimmernden Blättchen bestehendes Salz erhalten, das sich bald in HgJ_2 zersetzte.

Theoretischer Teil.

Die Auflösung der Merkurihaloide, zu denen Cyan- und Rhodanverbindungen hinzugerechnet werden mögen, in Alkalihaloiden vollzieht sich nach dem allgemeinen Schema

$$(1) \qquad m\,HgX_2 + n\,Z' = [(Hg^{\cdot\cdot})_m\,(X')_{2m-p}(Z')_n] + p\,X'$$

Es bedeuten X und Z zwei Anionen, z. B. Halogene und m, n und p einfache ganze Zahlen.

Nach dem Massenwirkungsgesetz erhalten wir aus der Gleichung (1) folgende Beziehung:

$$(2) \qquad K_1 = \frac{[(Hg^{\cdot\cdot})_m\,(X')_{2\,m-p}(Z')_n] \times [X']^p}{[(HgX_2)]^m \times [(Z')]^n}$$

Die in eckigen Klammern eingeschlossenen Molekeln sollen hier, wie im folgenden, Konzentrationen bedeuten. Der Buchstabe K_1 stellt die Gleichgewichtskonstante des Komplexes dar, die man wohl treffender auch seine Beständigkeitskonstante nennt. Diese Grösse für einige gemischte Komplexe zu bestimmen, ist der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit.

Ehe wir auf den durch Gleichung (1) charakterisierten allgemeinen Fall eingehen, wollen wir einen Spezialfall betrachten, nämlich den, dass p gleich null ist. In Worten heisst das, es sollen durch die Alkalihaloidionen keine erheblichen Mengen von Haloid, das zu Anfang mit dem Quecksilber verbunden war, aus seiner Verbindung herausgedrängt werden. Dieser Fall tritt z. B. ein, wenn man HgJ_2 mit KCl,- KBr- oder KSCN-Lösung zusammenbringt.

Streng genommen setzt sich ja z. B. auch HgJ_2 und KCl etwas in $HgCl_2$ und KJ um. Man könnte deshalb meinen, es würden sich $[(J'), (HgJ_2)]$- und $[(Cl'), (HgCl_2)]$-Komplexe bilden. Doch ist im einen Falle die Konzentration des (J'), im anderen Falle die des $(HgCl_2)$ so gering, dass Komplexe dieser Art in keinem nennenswerten Betrage entstehen.

Aus denselben Gründen bilden sich bei den oben genannten Stoffen keine Komplexe von dem durch Gleichung (1) charakterisierten Typus. Für unseren Spezialfall erhält die Gleichung (1) deshalb die Form:

$$(3) \qquad mHgJ_2 + nZ' = [(HgJ_2)_m (Z')_n].$$

Daraus leitet sich die Massenwirkungsgleichung ab:

$$(4) \qquad K_1 = \frac{[(HgX_2)_m (Z')_n]}{[(HgX_2)]^m [(Z')]^n}$$

Zur Kenntnis von K_1 kann man auf folgendem Wege kommen. Es werden Lösungen verwandt, in denen $[HgX_2]$ konstant gehalten wird. Dies erreicht man am leichtesten, indem man alle Lösungen mit HgX_2, dem sogenannten „Neutralteil" des Komplexes sättigt; dagegen wird $[Z']$, d. h. die Alkalihaloidkonzentration bei den verschiedenen Versuchen in bestimmter Weise geändert. Die Ausrechnung erfolgt auf folgendem Wege:

Es sei a die Anfangskonzentration des Alkalianions (Z') b die Konzentration des Neutralteils HgX_2 in unverbundener Form und c diejenige des HgX_2 im Komplex, so erhalten wir für K_1 die Formel

$$K_1 = \frac{\frac{c}{m}}{b^m \left(a - \frac{n}{m} c\right)^n}$$

Die Grösse von c bestimmt man als die in der Lösung insgesamt vorhandene Konzentration an Quecksilbersalz, von der man seine Sättigungskonzentration in reinem Wasser abziehen muss. Bei HgJ_2 ist diese so gering, dass man sie

in den meisten Fällen vollkommen vernachlässigen kann. Die Grösse a ist in verdünnten Lösungen, so lange man vollständige Dissociation voraussetzen kann, gleich der pro Liter angewendeten Molzahl Alkalisalzes; in konzentrierten Lösungen muss man eine — leider nicht genau bekannte Korrektion anbringen, die dem Dissociationsgrad des Alkalisalzes Rechnung trägt. Wenn wir nun in die Gleichung (5) für m und n solche ganze Zahlen als Werte einsetzen, die eine Konstanz für K_1 bewirken, so erhalten wir dadurch die Formel des Komplexes und ein Mass für seine Beständigkeit.

Eine Kontrollmethode zu der obigen Bestimmung der Komplexformel hat Bodländer[1]) angegeben. Es soll im folgenden versucht werden, diese Methode, die soviel ich weiss, bis jetzt nur für gleichanionische Komplexe angewandt ist, auf gemischtanionische auszudehnen. Die experimentelle Grundlage dieser Bestimmungsart des Komplexes bildet das Messen der elektromotorischen Kraft zweier Konzentrationsketten. In den beiden angewandten Lösungen müssen die Alkalihaloidsalze von gleicher Konzentration sein, die Komplexanionen in einem bestimmten, bekannten Verhältnis stehen.

Taucht man in beide Lösungen Elektroden aus dem Metall ein, dessen Salz sich im Anionkomplexe befindet, so erhält man nach der bekannten Formel von Nernst das Verhältnis der Ionen des obigen Metalles in der Lösung, und daraus kann man, wie unten gezeigt wird, die Koëffizienten m und n berechnen.

Da man die Konzentration des Komplexes kennen muss, so ist für Merkurihaloidlösungen Bedingung, dass sie beim Zusammenbringen mit Quecksilber kein Merkurosalz abscheiden. Für jede Merkurisalzlösung gilt die Massenwirkungsgleichung:

$$(6) \qquad [(Hg^{\cdot\cdot})] \times [(X')]^2 = K_2(HgX_2].$$

---

[1]) Festschrift zum 70. Geburtstage von Dedekind, Braunschweig 1901., s. auch Ztschr. f. physik. Chem. 39, 597 (1902).

Darin bedeutet K_2 die Dissociationskonstante des Merkurisalzes. Kombinieren wir diese Gleichung mit Gleichung (4) so erhalten wir:

$$(7) \qquad \frac{[(HgX_2)_m\,(Z')_n]}{[Hg^{\cdot\cdot}]^m \times [X']^{2m} \times [Z']^n} = \frac{K_1}{K_2{}^m} = K_3;$$

und daraus ergibt sich

$$(8) \qquad [Hg^{\cdot\cdot}]^m = \frac{[(HgX_2)_m\,(Z')_n]}{K_3\,[X']^{2m} \times [Z']^n}.$$

Für zwei Lösungen berechnet sich das Verhältnis ihrer Merkuriionenkonzentrationen

$$(9) \qquad \frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1{}^m}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2{}^m} = \frac{[(HgX_2)_m\,(Z')_n]_1 \times [X']_2{}^{2m} \times [Z']_2{}^n}{[(HgX_2)_m\,(Z')_n]_2 \times [X']_1{}^{2m} \times [Z']_1{}^n}$$

Bezeichnet man die Konzentration des $[X']$ mit d und wählt im übrigen die in der Gleichung (5) eingeführten Bezeichnungen, so erhält die Gleichung (7) die Form:

$$(10) \qquad \frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2} = \left(\frac{\frac{c_1}{m}\left(a_2 - \frac{n}{m}c_2\right)^n d_2{}^{2m}}{\frac{c_2}{m}\left(a_1 - \frac{n}{m}c_1\right)^n d_1{}^{2m}} \right)^{\frac{1}{m}}$$

Man führt jetzt die oben genannte Bedingung ein und setzt die Haloidionen des Alkalisalzes a_1 und a_2 einander gleich. Ist nun c_1 und c_2 gegenüber a verhältnismässig klein und wählt man c_1 und c_2 nicht zu verschieden — zwei Bedingungen, die in den untersuchten Fällen regelmässig erfüllt waren —, so werden die beiden Ausdrücke $\left[a_1 - \frac{n}{m}c_1\right]$ und $\left[a_2 - \frac{n}{m}c_2\right]$ einander gleichgesetzt werden können. Die Gleichung (10) nimmt dann die Form an:

$$(11) \qquad \frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2} = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^{\frac{1}{m}} \times \frac{d_2^{\,2}}{d_1^{\,2}}.$$

Bis hierher kommt man auf Grund der Bodländerschen Überlegungen. Für gleichanionische Komplexe fällt das Glied $\frac{d_2^{\,2}}{d_1^{\,2}}$ weg und man hat als einzige Unbekannte m. Es entsteht die Frage, wie sich bei gemischten Komplexen das Verhältnis der (X′) Ionen, d. h. der ursprünglich mit dem Quecksilber verbunden gewesenen Ionen gestaltet. Ich stelle hier die These auf, dass dieses Verhältnis der (X′)-Ionen in zwei verschiedenen Lösungen so lange gleich eins bleibt, als die Haloidionen des Alkalisalzes in diesen Lösungen einander gleich sind. Diese Annahme bedarf umsomehr der Begründung, als sie zu Konsequenzen führt, die mit unseren bisherigen Vorstellungen über Komplexlösungen nicht in allem übereinstimmen.

Sättigt man Wasser oder irgend ein anderes Lösungsmittel mit einem Salz, das in der Lösung teilweise zerfällt, so werden in der Lösung die Zerfallsprodukte mit dem unzersetzten Salz und somit auch die Zerfallsprodukte unter einander in einem bestimmten Verhältnis stehen.

Sättigen wir z. B. Wasser mit $NaHSO_4$, so wird sich ein bestimmtes Verhältnis von ($Na^{\cdot}$)-Ionen zu ($H^{\cdot}$)-Ionen einstellen. Wenn wir nun zwei einfache Salze, die ein gemeinsames Ion haben, in Wasser bis zur Sättigung lösen, so erhalten wir ein univariantes System.

Indem wir das Verhältnis der Ausgangssalze in der Lösung festlegen, bestimmen wir dadurch die Konzentration des ihnen beiden gemeinsamen Ions, das ich mit (L′) bezeichnen möchte.

Ich bin nun der Ansicht, dass es für die Konzentration des gemeinsamen Ions lediglich auf dieses Verhältnis der Muttersubstanzen ankommt. Dagegen kommt es auf die absolute Konzentration dieser Stoffe, die ja nicht allein von

(Z')-Ionen, sondern von mindestens zwei anderen Ionen, den von der Löslichkeit des Salzes, etc. abhängen, garnicht an.

Ein Beispiel möge das näher erläutern. Habe ich NaJ und KJ in Wasser gelöst, so wird sich bei einer bestimmten Konzentration der Lösung ein bestimmtes Verhältnis des undissociierten NaJ zu (J') Ionen und ebenso ein bestimmtes Verhältnis des neutralen KJ zu denselben (J')-Ionen einstellen. Bei einer anderen Konzentration werden diese beiden Verhältnisse einen anderen, darum aber nicht minder bestimmt grossen Wert haben.

Ich fasse nun diese wohl allgemein in dieser Weise angenommenen Reaktionen von einer anderen Seite an und sage: Existiert in einer Lösung aus den obigen Salzen eine bestimmte (J')-Ionenkonzentration, so muss sich auch ein für diese (J')-Ionenkonzentration charakteristisches Verhältnis des undissociierten NaJ zu KJ einstellen, und, da diese Stoffe wieder in einem bestimmten Verhältnis zu den Kationen stehen, so bildet sich auch ein bestimmtes Verhältnis von (K·) zu (Na·) zu (J') aus.

Ich verdanke Herrn Professor Abegg den Nachweis, dass diese Anschauungen mit dem Massenwirkungsgesetz sich gut vertragen und dieses als Stütze für jene angesehen werden kann. Haben zwei Stoffe α und β ein gemeinsames Ion γ und zwei nicht gemeinschaftliche δ resp. ε und bedeutet α_1 und β_1 die Konzentration der Neutralmolekeln in der einen, α_2 und β_2 die entsprechenden Grössen in der anderen Lösung; bezeichne ich ferner die Konzentration des gemeinschaftlichen Ions in beiden Lösungen c resp. C, die der nicht gemeinschaftlichen Ionen mit c_1 und c_2, resp. C_1 und C_2, so verlangt meine obige These dass

$$(12) \qquad \frac{c_1}{c_2\, c} = f, \text{ und } \frac{C_1}{C_2\, C} = f \text{ ist.}$$

Die Grösse f ist eine Konstante, ebenso wie die beiden Grössen K_1 und K_2 in den nächsten Massenwirkungsgleichungen:

$$c_1 \cdot c = K_1 \alpha_1; \quad c_2 \cdot c = K_2 \beta_1; \tag{13}$$
$$C_1 C = K_1 \alpha_2; \quad C_2 C = K_2 \beta_2;$$

Durch Division je zweier Gleichungen fallen die Konstanten heraus. Wir erhalten

$$\frac{c}{C} = \frac{c_1}{C_1} \cdot \frac{C_2}{c_2}; \tag{14}$$

$$\frac{c_1}{C_1} \cdot \frac{c}{C} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}; \tag{15}$$

$$\frac{c_2}{C_2} \frac{c}{C} = \frac{\beta_1}{\beta_2}. \tag{16}$$

Durch Einsetzen des Wertes von $\frac{c}{C}$ aus (14) in (15) und (16) bekommt man

$$\frac{c_1^2}{C_1^2} \cdot \frac{C_2}{c_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}; \tag{17}$$

$$\frac{c_1}{C_1} = \frac{\beta_1}{\beta_2} \tag{18}$$

Die Division dieser beiden Gleichungen liefert das Resultat:

$$\frac{c_1}{C_1} \cdot \frac{C_2}{c_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \cdot \frac{\beta_2}{\beta_1}. \tag{19}$$

Diese Gleichung können wir auch direkt aus dem Massenwirkungsgesetz ableiten. Für die obigen beiden Stoffe gelten für jede Konzentration die Massenwirkungsgleichungen.

$$\gamma \delta = K_1 \alpha; \tag{20}$$
$$\gamma \varepsilon = K_2 \beta.$$

Durch Division erhält man:

$$\frac{\delta}{\varepsilon} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{\alpha}{\beta}. \tag{21}$$

Für die Konzentration $\alpha = \alpha_1$ und $\beta = \beta_1$ resp. $\alpha = \alpha_2$ und $\beta = \beta_2$ wird daraus:

$$(22) \qquad \frac{c_1}{c_2} = \frac{K_1}{K_2}\,\frac{\alpha_1}{\beta_1}\,; \qquad \frac{C_1}{C_2} = \frac{K_1}{K_2}\,\frac{\alpha_2}{\beta_2}\,.$$

Daraus bekommt man durch Division:

$$(23) \qquad \frac{c_1}{C_1}\cdot\frac{C_2}{c_2} = \frac{\alpha_1}{\beta_1}\cdot\frac{\beta_2}{\alpha_2}$$

Die Gleichung (19) ist also bestätigt. Es folgt jetzt die Anwendung der These auf den vorliegenden Fall.

Die beiden Muttersubstanzen, von deren Verhältnis die Konzentration von (X')-Ionen abhängt, sind HgX_2 und $(HgX_2)_m\,(Z')_n$. So lange wir die (Z')-Ionenkonzentration konstant halten, folgt aus Gleichung (4), dass

$$(24) \qquad \frac{[(HgX_2)m(Z')n]}{[(HgX_2)]^m} = K_1\,[(Z')]^n = K_4 \text{ (z = konstant).}$$

Wir können also die Lösung mit Alkalisalz, das die Konzentration der Komplexlösung hat, beliebig verdünnen, ohne den Wert des Bruches zu ändern.

Und dies ist gerade die Bedingung für die konstante Konzentration von (X'). Dass hier das Verhältnis von

$$\frac{[HgX_2)_m\,(Z')_n]}{[(HgX_2)]^m}$$

und nicht das von

$$\frac{[HgX_2)_m\,(Z')_n]}{[(HgX_2)]}$$

konstant bleiben muss, liegt daran, dass $m(HgX_2)$ nur einen Komplex liefern, und dem wird dadurch Rechnung getragen, dass der Nenner des Bruches, ähnlich wie bei allen Massenwirkungsgleichungen, in die m^{te} Potenz gehoben wird. Man kann übrigens die Konstanz von (X') bei gleicher (Z') Konzen-

tration noch auf andere Weise wahrscheinlich machen. Für jede Merkurihaloidlösung, die ein Alkalihaloidsalz mit anderem Anion als das Quecksilbersalz besitzt, gilt die Gleichuug:

$$(25) \qquad Hg X_2 + 2 (Z') \rightleftharpoons Hg Z_2 + 2 (X').$$

Daraus leiten wir die Beziehung ab:

$$(26) \qquad \frac{(Z')^2}{(X')^2} = K_6 \frac{Hg Z_2}{Hg X_2};$$

Die Grösse K_6 könnte man die Verdrängungskonstante der beiden Anionen nennen. Die Gleichung (25) sagt ja nichts anderes aus, als dass sich die beiden Anionen einander aus ihrem Platz beim Queksilber verdrängen:

1. Proportional ihrer Affinität zum Quecksilber, was durch die K_6 ausgedrückt wird.

2. Proportional den Quadraten ihrer Konzentrationen.

Halten wir nuu die Grösse von (Z') konstant, so spricht die eben entwickelte Anschauung dafür, dass die Konzentration von (X') sich immer auf denselben Wert einstellt, wie viel oder wenig Quecksilber zur Verfügung stehe. Denn die Affinität der beiden Haloide bleibt natürlich dieselbe.

Auf Grund von diesen Anschauungen habe ich angenommen, dass in Gleichung (11) die Grössen d_1 und d_2 einander gleich sind. Aus der Beziehung (11) wird dann:

$$(27) \qquad \frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2} = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^{\frac{1}{m}}.$$

Logarithmieren wir diese Gleichung und multiplizieren sie mit 0,0295, so erhalten wir:

$$(28) \qquad 0{,}0295 \lg \frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2} = \frac{0{,}0295}{m} \lg \frac{c_1}{c_2}$$

Die linke Seite ist nach der Nernst'schen Auffassung gleich der Differenz E der gemessenen elektromotorischen Kräfte der beiden Lösungen bei 25°. Es ist also:

$$m = \frac{0{,}0295}{E_{25}^{0}} \lg \frac{c_1}{c_2} \tag{29}$$

Bestimmt man die Differenz der elektromotorischen Kräfte nicht dadurch, dass man sie gegen einander, sondern beide gegen eine Normalelektrode schaltet, so kann man aus den gemessenen Potentialen die $[Hg^{\cdot\cdot}]$ Konzentrationen durch eine einfache Rechnung erhalten, die ich unten durchführen werde. Hier handelt es sich darum, ob wir nicht mit Hilfe von diesen erhaltenen Ionenkonzentrationen das wichtige K_3 der Gleichung (7) ausrechnen können. Bei einfachen Komplexen ist diese Aufgabe nicht schwer. Bei den gemischten Komplexen ist es mir gelungen, wenigstens ein diesem K_3 proportionales K_5 zu berechnen, das uns die Richtigkeit des durch die Methode 1 bestimmten Komplextypus kontrollieren lässt und so dasselbe leistet wie K_3. In der Gleichung (7)

$$\frac{[(HgX_2)_m (Z')_n]}{[(Hg^{\cdot\cdot})]^m \times [X']^{2m} \times [Z']^n} = \frac{K_1}{K_2^m} = K_3 \tag{7}$$

kennen wir auf der linken Seite alle Grössen ausser (X'). Um dies zu berechnen oder wenigstens eine diesem (X') proportionale Grösse, erinnern wir uns, dass die Konzentration von (X') nach Gleichung (24) abhängig ist vom Werte des Bruches:

$$\frac{[(HgX_2)_m (Z')_n]}{[HgX_2]^m} = K_1 [(Z')]^n . \tag{24}$$

Bei gleicher (Z') Konzentration ist der Ausdruck und damit die (X') Konzentration konstant. Ändern wir den Wert des Bruches dadurch, dass wir die Alkalihaloidionen (Z') in ihrer Konzentration ändern, so ist die einfachste Annahme die, dass wir dadurch die Ionenkonzentration (X') in demselben Verhältnis wie den Bruch variieren. Wir könnten dann schreiben:

$$\frac{[(HgX_2)_m (Z')_n]}{[HgX_2]^m} = K_1 [Z']^n = K_6 [X']. \tag{30}$$

Ich möchte hier darauf hinweisen, dass diese Gleichung nur den einfachsten Fall darstellt. Allgemein würde die Gleichung lauten:

$$(31) \qquad \frac{[(HgX_2)_m\,(Z')_n]}{[HgX_2]^m} = K_1[Z']^n = K_6[X']^p,$$

wo p eine einfache Zahl bedeutet. In den beiden untersuchten Fällen war $p = 1$. Ich will deshalb mit der Beziehung rechnen, die in Gleichung (30) angedeutet ist. Wir können aus dieser Gleichung den Wert für

$$(32) \qquad [X'] = \frac{K_1}{K_2}[Z']^n$$

in die Gleichung (7) einsetzen und wir erhalten:

$$(33) \qquad \frac{[(HgX_2)_m\,(Z')_n]}{[Hg^{\cdot\cdot}]^m \times \frac{K_1^{2m}}{K_6^{2m}} \times ([Z']^n)^{2m} \times [Z']^n} = \frac{K_1}{K_2^m}.$$

Durch Umformung wird daraus:

$$\frac{[(HgX_2)_m\,(Z')_n]}{[Hg^{\cdot\cdot}]^m \times [Z']^{2mn+n}} = \frac{K_1^{2m-1}}{K_6^{2m}.K_2^m} = K_5$$

oder auch:

$$(34) \qquad \frac{[(HgX_2)m(Z')n]}{[Hg^{\cdot\cdot}]^m \times [Z']^{n(2m-1)}} = \frac{K_1^{2m-1}}{K_6^{2m}.K_2^m}\ K_5$$

K_5 ist die gesuchte Kontrollkonstante zu K_1.

Ehe wir weitere Schlüsse aus der obigen These machen, ist es vielleicht nicht unangebracht, die Forderungen, die wir an eine Lösung mit einem gemischten Komplex stellen, kurz zusammenfassen.

Ich deute wieder durch die in eckige Klammern eingeschlossenen Formeln die Konzentration an, und es bedeutet c_1 die Verdünnung, die wie mit den Komplexmolekeln vornehmen. Dann ändern sich die an HgX_2 gesättigten Lösungen von

(35) $[HgX_2]$, $[X']$, [Komplex], $[Z']$, $[Hg^{\cdot\cdot}]$

auf $[HgX_2]$, $\left[\frac{X^1}{c_1}\right]$, $\left[\frac{\text{Komplex}}{c_1}\right]$, $\left[\frac{Z'}{\sqrt[n]{c_1}}\right]$, $\left[\frac{Hg^{\cdot\cdot}}{c_1{}^n}\right]$

Halten wir dagegen die $[Z']$-Ionenkonzentration konstant und variieren die $[HgX_2]$, so erhalten beim Verdünnen eines Liters Komplexlösung mit $[Z']$-Lösung auf c_2 Liter eine Änderung von

$[HgX_2]$, $[X']$, [Komplex], $[Z']$, $[Hg^{\cdot\cdot}]$

auf $\left[\frac{HgX_2}{\sqrt[m]{c_2}}\right]$, $[X']$, $\left[\frac{\text{Komplex}}{c_2}\right]$, $[Z']$, $\left[\frac{Hg^{\cdot\cdot}}{\sqrt[m]{c_2}}\right]$

Wir können mit diesen Beziehungen aus irgend einer Komplexlösung, die wir vollkommen kennen — und dazu müssen wir drei von den obigen fünf Grössen bestimmt haben — jede beliebige andere berechnen.

Ich will hier, wenn auch mit aller Vorsicht, eine weitere Konsequenz aus meiner obigen These erwähnen, nämlich die beschränkte Freiheit der Lösung bei einer bestimmten Anzahl Komponenten. Der erste Teil der folgenden These ist dieser: Hat man in einer Lösung von n Komponenten (n — 1) Konzentrationsverhältnisse zwischen — mindestens n — Molekülen bestimmt festgelegt, so erhalten wir ein in Bezug auf die Konzentration invariantes System. Es ist natürlich, dass man sich nicht solche drei Molekelarten aussuchen darf, bei denen durch das Verhältnis der zwei ersten das Verhältnis beider zu einer dritten schon bestimmt ist.

In unserem Fall darf man z. B. nicht wählen: $[Hg^{\cdot\cdot}]$, $[HgX]$ und $[HgX_2]$ oder $[HgX_2]$, [Komplex] und $[J']$ oder $[Hg^{\cdot\cdot}]$, $[HgX^{\cdot}]$ und H_2O. Dagegen genügt die Kenntnis von $[Hg^{\cdot\cdot}]$, $[HgX^{\cdot\cdot}]$ und $[Z']$.

Bei der Begründung will ich mich auf Elektrolytlösungen beschränken, wo die Verhältnisse am kompliziertesten liegen. Bestimmen wir das Verhältnis von zwei Dissociationsprodukten eines Salzes, so haben wir damit das Verhältnis aller Dissociationsprodukte dieses Salzes zu einander, zum unzersetzten Salz und zum Lösungsmittel be-

stimmt, wenn wir auch oft die Zahlen für diese Grössen nicht kennen. Nehmen wir an, dass z. B. vom Na_2SO_4 das Verhältnis der $Na^{\cdot}$-Ionen zu den SO_4''-Ionen eine bestimmte konstante Grösse habe, so ist auch das Verhältnis dieser Ionen zum Lösungsmittel bestimmt, ebenso die Konzentration der $(NaSO'_4)$-Ionen. Ferner ist der Dissociationsgrad aller anderen Na-Salze der Lösung bestimmt. Denn bedeutet (An') irgend ein Anion, so gilt die Gleichung

$$[(Na^{\cdot})]^x = \frac{[(An')]}{[(Na_x)\,(An)]}\,K.$$

Die Konzentration der (An')-Ionen ist dadurch, dass wir ihr Verhältnis zu irgend einem anderen Kation festlegen vollkommen eindeutig bestimmt. Stellen wir an den (n — 1) unabhängigen Salzen der Lösung dieselbe Überlegung an, so erhalten wir (n — 1) Beziehungen. Damit haben wir aber die Lösung vollkommen bestimmt. Denn die Konzentration aller anderen Molekelgattungen, auch die der Komplexmolekel richtet sich nach der der (n — 1) Salze. Welche Dissociationsprodukte man ursprünglich bestimmt, ist natürlich gleichgültig. Wir haben im obigen zugleich ein Kriterium für die Freiheit einer Lösung bekommen. Nehmen wir an, es seien (n — 2) Verhältnisse konstant und eines variabel so haben wir die Konzentration eines Kation unbestimmt gelassen und ebenso unbestimmt ist natürlich sein Verhältnis zu den anderen Molekeln der Lösung. Diese Ueberlegung lässt sich ohne weiteres auf zwei, drei u. s. w. variable Kationen erweitern. Auf unsere Komplexlösung aus drei Komponenten angewandt, lautet unser Satz:

Wenn wir das Verhältnis nur von zwei Molekeln festsetzen (z. B. $[HgX_2]$ u. $[(HgX)_m(Z'_n)]$), so geben wir frei das Verhältnis der $(Hg^{\cdot\cdot})$-Ionen zu Wasser und anderen Molekeln, dagegen bestimmen wir das Verhältnis des Alkalikations zu Wasser und anderen Molekeln, insbesondere zu (X') und (Z'). Daraus ergibt sich dann das konstante Verhältnis von $\frac{(X')}{(Z')}$, das durch die Beziehung (36) gefordert wird.

Noch auf eine Konsequenz der im vorhergehenden vertretenen Anschauung möchte ich kurz hinweisen. Diese macht es wahrscheinlich, dass im allgemeinen in einer Lösung nur ein Komplex aus denselben Komponenten bestehen kann. Doch bedarf diese Frage zu ihrer Beantwortung noch eingehender Untersuchungen.

Ich muss hier zum Schluss dieses Abschnittes die Methode angeben, mit der ich aus den gegen die Normalelektrode gemessenen Potentialen die Merkuriionenkonzentration der Lösungen bestimmt habe. Ich folge hier den Ausführungen, die Sherrill an der oben erwähnten Stelle gemacht hat. Nach den neusten Untersuchungen von H. Ley[1], und Chr. Heimbucher ist die Grösse der Merkuroionenkonzentration in der $^1/_{10}$ Normalelektrode — diese diente mir als Vergleichselektrode — $2{,}0 \cdot 10^{-16}$.

Nach Messungen von Abel[2]) stehen nun die Merkuroionen zu den Merkuriionen bei Gegenwart von Quecksilber im Verhältnis von 120 : 1. Daraus ergibt sich die Konzentration der Merkuriionen in der Vergleichselektrode

$$[Hg^{\cdot\cdot}] = 1{,}64\ 10^{-18}. \tag{37}$$

Wir wenden nun die Nernst'sche Formel an:

$$E_{25}{}^0 = 0{,}0295 \lg \frac{1{,}64 \cdot 10^{-18}}{[Hg^{\cdot\cdot}]_x} \tag{38}$$

$[Hg^{\cdot\cdot}]_x$ ist die gesuchte Ionenkonzentration, die wir aus dieser Gleichung berechnen können.

Ich hätte jetzt die Pflicht, den durch Gleichung (1) charakterisierten allgemeinen Fall zu erörtern. Doch ist mir die Bewältigung dieses Problems so wenig gelungen und das wenige durch so spezielle Umstände, dass ich von der allgemeinen Behandlung des Problems absehen möchte.

Ein ganz anderer Fall tritt ein, wenn der Komplex schwer löslich ist und ausfällt. Wir erhalten dann in gesättigten (HgX_2)-Lösungen ein univariantes System. Allgemeines lässt sich über diesen Fall weiter nichts sagen.

---

[1]) Ztschr. f. Elektrochemie X, 301 (1904);

[2]) Ztschr. f. physik. Chemie XLI, 714 (1902).

Experimenteller Teil.

I. Die Untersuchung eines Systems, das aus HgJ_2 und Kaliumchloridlösung aufgebaut ist.

Das HgJ_2 war von der Firma Kahlbaum bezogen und wurde bei einer Prüfung und auf etwaige Verunreinigung als rein befunden. Aus derselben Quelle stammte das benutzte KCl. Es wurden Löslichkeitsversuche gemacht und dabei zeigte sich, dass das Quecksilberjodid verhältnismässig sehr wenig in Chlorkaliumlösung löslich ist. Es wurde deshalb als geringste Kaliumchloridkonzentration $\frac{N}{1}$ KCl gewählt. Die Normallösungen sind hier wie im folgenden so berechnet, dass auf ein Liter Lösung ein g-Mol. Salz kommt.

Die Gleichung nach der die Komplexbildung vor sich geht, ist entsprechend Gleichung (4):

$$m\,HgJ_2 + n\,(Cl') = \frac{[(HgJ_2)_m\,(Cl')_n]}{[HgJ_2]^m \times [Cl']^n}.$$

Die Lösungen wurden mindesten 3×24 Stunden in einem Thermostaten bei 25° geschüttelt. Die Temperatur desselben wurde durch einen Thermoregulator konstant gehalten, der nach der Ostwald'schen Angabe gebaut war. Das in Lösung gegangene Quecksilber wurde nach der Sulfidmethode bestimmt, die hier ohne Schwierigkeiten zur Anwendung gebracht werden kann. Das Sulfid wurde im Goochtiegel gewogen. Die Resultate sind gewonnen als Mittel aus zwei

Tafel I.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Normalität von KCl	Aus 100 ccm. gefälltes HgS	Mittel aus Kolonne II	gelöstes HgJ_2 in Mol. pro Liter	$K_1 = \frac{[HgJ_2Cl_2]}{[HgJ_2][Cl']^2}$	K_1 korr.
1	0.0342 0.0338	0.0340	0.0146 [0.00133]	10.2	17.8
2	0.1016 0.1020 0.1004	0.1012	0.00436	8.4	16.3
3	0.2124 0.2126 0.2134	0.2128	0.0092	7.8	17.0
4	0.3684 0.3696	0.3690	0.01578	7.6	17.9

Analysen, die an zwei verschiedenen Lösungen derselben Konzentration ausgeführt wurden. Die Differenzen zwischen zwei entsprechenden Analysen lagen meist innerhalb eines Milligrammes. Die korrigierten Werte K_1 sind berechnet unter Berücksichtigung des Dissociationsgrades des Kaliumchlorids. Ich habe diesen bestimmt mit Hilfe des von Kohlrausch beobachteten Leitvermögens des genannten Salzes. Die gefundenen Werte waren folgende. Es ist danach dissociert:

$^1/_{16}$ normal KCl zu 88,5 %
$^1/_8$ „ „ „ 85,5 %
$^1/_4$ „ „ „ 82,2 %
$^1/_2$ „ „ „ 78,0 %
$^1/_1$ „ „ „ 75,7 %
$^2/_1$ „ „ „ 71,5 %
$^3/_1$ „ „ „ 68,0 %
$^4/_1$ „ „ „ 65,0 %

Der letzte Wert ist extrapoliert.

Tafel II.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Normalität von KBr	Aus 100 ccm. gefälltes HgS	Mittel aus Kolonne II	gelöstes HgJ_2 in Konzentr.	$K_1 = \frac{[(HgJ_2)_3Br'_2]''}{(HgJ_2)^3.(Br')^2}$	K_1 korr.
2	9.524 9.499 9.516	9.512	0.410	$2.1.10^{10}$	$4.6.10^{10}$
1	3.122 3.142	3.132	0.1348	$2.5.10^{10}$	$4.6.10^{10}$
$^1/_2$	0.9655 0.9660 0.9675	0.9665	0.0417	$2.9.10^{10}$	$4.8.10^{10}$
$^1/_4$	0.2942 0.2930 0.2938	0.2937	0.01264	$3.2.10^{10}$	$4.9.10^{10}$
$^1/_8$	0.0904 0.0918	0.0911	0.00393	$3.7.10^{10}$	$5.1.10^{10}$

Ich bin mir bewusst, dass ich damit keine ideale Korrektur an meinen Chlorionenkonzentrationen angebracht habe. Denn die aus den Leitfähigkeiten berechneten Dissociationsgrade stimmen bei starken Elektrolyten mit den auf anderen Wegen bestimmten Werten keineswegs überein. Doch halte ich die auf obige Weise gefundenen Zahlen für die „relativ" richtigsten. Für die Formel $[(HgJ_2)(Cl')_2]$ des Komplexes erhalte ich eine gute Übereinstimmung der K_1 werte, wie aus der Tabelle I hervorgeht.

Tafel III. (KBr = 2N.).

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Anzahl Liter, auf die ein Liter Komplexlösung mit KBr Lösung aufgefüllt ist	Die von den Lösungen der Kolonne I gemessen. Potentiale	Mittelwerte aus Kolonne II	Differenz zweier benachbarter Werte der Kolonne III	$[Hg^{\cdot\cdot}]$ Ionenkonzentration (berechn. aus Kolonne III)	$J' = \sqrt{\frac{K_2[HgJ_2]}{[Hg^{\cdot\cdot}]}}$	$\frac{[J']}{[Br']^2}$	$K_5 = \sqrt[3]{[Hg^{\cdot\cdot}]^3 \times [Br']^{14}}$
32	0.2448 0.2442	0.2445		$8.4.10^{-27}$	$2.20.10^{-2}$	$1.62.10^{-2}$	$1.46.10^{-75}$
			0.0030				
64	0.2478 0.2472	0.2472		$6.6.10^{-27}$	$2.22.10^{-2}$	$1.64.10^{-2}$	$1.46.10^{-75}$
			0.0029				
128	0.2504	0.2504		$5.3.10^{-27}$	$2.20.10^{-2}$	$1.62.10^{-2}$	$1.46.10^{-75}$
			0.0027				
256	0.2530 0.2532	0.2531		$4.3.10^{-27}$	$2.18.10^{-2}$	$1.61.10^{-2}$	$1.40.10^{-75}$
			0.0033				
512	0.2564	0.2564		$3.35\ 10^{-27}$	$2.15.10^{-2}$	$1.60.10^{-2}$	$1.44.10^{-75}$

In Kolonne IV ist für die Berechnnng des Komplexes in der ersten Reihe die Wasserlöslichkeit des HgJ_2 von der Gesamtlöslichkeit abgezogen. Ich will hier bemerken, das wegen der geringen Grösse der in Kolonne III stehenden Zahlen, verglichen mit den in Kolonne I vorzeichneten, der Faktor m in unserer Gleichung (4) fast ohne Bedeutung ist und wir nur das n als sicher festgestellt ansehen können.

Um m zu bestimmen, versuchte ich Potentiale zu messen; leider mit negativem Erfolge. Die zur Depolarisation der Elektrode erforderliche Menge an gelöstem Merkurisalz war offenbar nicht ausreichend. Ich musste die Komplexlösung sehr weit mit Kaliumchloridlösung verdünnen, bis kein Hg_2J_2 beim Zusammenbringen mit Quecksilber ausfiel. Zur Kontrolle habe ich KBr und HgJ_2 im selben Verhältnis zusammengestellt und habe versucht, Potentiale zu messen. Auch hier missglückte der Versuch, der bei höherem HgJ_2-Gehalt ohne Schwierigkeit gelingt.

Tafel IV. (KBr = 1 N).

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Verdünnungsgrad	Gemessene Potentiale	Mittelwerte	Differenz zweier Nachbarwerte der Kol. III	$[Hg^{\cdot\cdot}]$ (berechnet aus Kol. III)	$[J'] = \left(\sqrt{K_2 \frac{[HgJ_2]}{[Hg^{\cdot\cdot}]}}\right)$	$\frac{[J']}{[Br']^2}$	$K_5 = \frac{c}{3} \frac{[J']^3 \cdot [Br']^{14}}{[Hg^{\cdot\cdot}]}$
32	0.2170 0.2171	0.2171	—— ——	$7.2.10^{-26}$	$7.52.10^{-3}$	$1.69.10^{-2}$	$1.45.10^{75}$
			0.0029				
64	0.2200 0.2199	0.2200	—— ——	$5.7.10^{-26}$	$7.60.10^{-3}$	$1.71.10^{-2}$	$1.39.10^{75}$
			0.0031				
128	0.2230 0.2232	0.2231	—— ——	$4.5.10^{-26}$	$7.57.10^{-3}$	$1.70.10^{-2}$	$1.41.10^{75}$

II. Untersuchung eines Systems aus Kaliumbromidlösung und Merkurijodid.

Das Kaliumbromid war rein. Die Einstellung der Lösungen geschah mittelst Silbernitrat. Die Herstellung der Versuche erfolgte entsprechend denen beim Chlorid. Das Quecksilber fällte ich aus angewärmten Lösungen, da sich in diesen die Doppelsalze, die zuerst ausfallen, schneller in reines Sulfid umsetzen. Die Potentiale liessen sich ohne Schwierigkeit messen, waren sechs Stunden innerhalb 2—3 zehntel Millivolt konstant und immer gut reproduzierbar. Das Messen der E.M.K. wurde nach der Kompensationsmethode ausgeführt. Ein Kapillarelektrometer diente als Nullinstrument. Der Hilfsstrom wurde von einem Akkumulator mit grosser Kapacität geliefert. Als Normalelement diente ein Westonelement. Die Flüssigkeitsketten wurden im allgemeinen vernachlässigt.

Die Löslichkeitsversuche ergeben mit Sicherheit als Formel des Komplexes $[(HgJ_2)_3Br_2]''$. Dies Resultat wird durch die Potentialmessungen gestützt. Die durchschnittliche Potentialdifferenz zweier Lösungen, in denen die $[Br']$-Ionen in gleicher Konzentration sind und die Komplexkörper sich wie eins zu zwei verhalten, ist 0,0030 V. (cf. Tafel III. IV. u. V.)

Für m erhalten wir den Wert:

$$m = \frac{0{,}0295}{0{,}0030} \cdot \lg 2 = 3{,}04.$$

Auch die durch die Beziehungen (35) und (36) geforderten Resultate habe ich als gut bestätigt gefunden. Bei gleicher $[Br']$-Ionenkonzentration sinken die $[Hg'']$ bei einer Verdünnung des Komplexes um zwei, um $\sqrt[3]{2} = 1{,}26$ ihres Betrages, die $[J']$ bleiben konstant bei einem mittleren Fehler von $\pm 1\%$ (Kolonne VI der Tafeln III, IV und V). Dieser Fehler ergibt sich aus der Unsicherheit der Potentialmessungen. Für alle Lösungen sollte das Verhältnis $\frac{[J']}{[Br']^2}$ eine Konstante sein.

Wie man sieht, schwankt dieses Verhältnis zwischen 1,50 und 1,71. Ich habe angenommen, dass das KBr ebenso dissociiert ist, wie das KCl. Der Fehler, den ich durch diese Annahme mache, kommt wohl nicht in Betracht gegen die Fehler der Bestimmungsmethode des Dissociationsgrades des KCl. Da man die [Br']-Ionen einer Lösung nur auf etwa 10% Genauigkeit kennt, ist der Fehler bei den $[Br']^2$ ungefähr noch einmal so gross. Die obigen Abweichungen sind damit wohl hinreichend erklärt.

Ich halte es beinahe für einen Zufall, dass die Werte für

$$K_5 = \frac{\frac{c}{3}}{[\bar{Hg}^{\cdot\cdot}]^3 . [\overline{Br'}]^{14}}$$

bei verschiedenen [Br']-Ionenkonzentrationen einigermassen konstant geblieben sind. Denn der wahrscheinliche Fehler bei $[Br']^{14}$ beträgt ja viel über 100%.

Bemerkenswert ist die Konstanz der Grösse K_5 bei gleichen [Br'].

Tafel V. (KBr = $^1/_2$ N).

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Verdünnungsgrad	Potentiale	Mittelwert der Potentiale	Differenzen der Potentiale	$[Hg^{\cdot\cdot}]$ berechnet aus Kol. III	$[J']$	$\frac{[J']}{[Br']^2}$	$K_5 = \frac{\frac{c}{3}}{[Hg^{\cdot\cdot}]^3 . [Br]^{14}}$
32	0.1842 0.1845	0.1843	——	$9.0.10^{-25}$	$2.12.10^{-3}$	$1.50.10^{-2}$	$0.52.10^{75}$
			0.0031				
64	0.1873 0.1875	0.1874	——	$7.2.10^{-25}$	$2.13.10^{-3}$	$1.50.10^{-2}$	$0.52.10^{75}$
			0.0029				
128	0 1902 0.1905	0.1903	——	$5.7.10^{-25}$	$2.12.10^{-3}$	$1.50.10^{-2}$	$0.52.10^{75}$

(cf. Kolonne VIII. Tafel III. IV. und V.)

Es war mir nicht möglich, Potentiale bei niedererer KBr-Konzentration zu messen, als in den Tafeln angegeben ist. Die zur Depolarisation nötige Quecksilbersalzmenge ist offenbar in den verdünnteren KBr Lösungen nicht erreicht.

Tafel VI.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Normalität von KSCN	Aus 100 ccm. gefälltes Hg S	Mittel aus Kolonne II	Gelöstes HgJ_2 in Konzentrationen	$K_1 = \frac{[Hg_3J_6(CNS)_2]}{(CNS)^2(HgJ_2)^3}$	K_1 (korr.)
2	15.316 15.316	15.316	0.655	$4.1.10^{10}$	$9.9.10^{10}$
1	5.410 5.400	5.405	0.231	$4.8.10^{10}$	$9.6.10^{10}$
$^1/_2$	1.843 1.836 1.832	1.837	0.0784	$5.0.10^{10}$	$9.7.10^{10}$
$^1/_4$	0.5476	0.5476	0.0236	$6.0.10^{10}$	$9.8.10^{10}$
$^1/_8$	0.1510	0.1510	0.0065	$6.9.10^{10}$	$9.4.10^{10}$

IV. Untersuchung eines Systems aus Rhodankaliumlösung und Merkurijodid.

Die Prüfung auf die Reinheit der Substanzen, das Einstellen der Lösungen, das Schütteln der Lösungen im Thermostat geschah ähnlich wie bei den vorhergehenden Untersuchungen. Das Fällen des Quecksilbers mit H_2S machte einige Schwierigkeit. Wie ich feststellte, ist das Quecksilbersulfid in konzentrierteren Rhodankaliumlösungen nicht unerheblich löslich.

Wenn man die Lösungen vor dem Einleiten von H_2S mit Wasser verdünnt, so fällt das Sulfid kolloidal aus. Auch waren in diesem Falle die anfangs ausfallenden heller gefärbten Zwischenprodukte von einer merkwürdigen Beständigkeit. Die besten Resultate erhielt ich, wenn ich in die unverdünnte Lösung Schwefelwasserstoff einleitete und nach einiger Zeit die Lösung mit angesäuertem heissem Wasser verdünnte. Auch beim Messen der Potentiale hatte ich Schwierigkeiten. Die gemessenen Werte waren ziemlich inkonstant. Es bewegten sich die Werte von Lösungen, die dieselbe KSCN-Konzentration hatten, aber verschieden viel Komplexkörper enthielten, immer nach einer Richtung, sodass die für die Bestimmung von m wichtigen Differenzen der Potentiale fast konstant blieben. Es sind in den Tafeln VII, VIII, IX nur solche Werte angegeben, die mindestens drei Stunden konstant und reproduzierbar waren. Die Resultate wurden nicht mittelst eines Kapillarelektrometers als Nullinstrument, sondern mit Hilfe eines Spiegelgalvanometers gemessen. Das Instrument war äusserst empfindlich und reagierte auf die kleinsten Störungen. Man konnte z. B. bei Regenwetter wegen der am Laboratorium vorbeifahrenden elektrischen Strassenbahnen überhaupt nicht messen. Vielleicht rührt auch von dieser Empfindlichkeit für die kleinsten Störungen ein Teil der gleichmässigen Verschiebungen her, die ich an den Potentialen beobachtete.

Aus den Untersuchungen über die Löslichkeit (Tafel VI) geht unzweifelhaft hervor, dass in den untersuchten Lösungen das komplexe Ion $[(HgJ_2)_3(CNS)_2]$ sich befindet.

Bei den korrigierten Werten von K_1 ist angenommen, dass KSN ebenso dissociiert ist, wie KCl. Der obige Komplextypus wird durch die Differenzen der Potentialwerte der verschiedenen Lösungen bestätigt.

(Kolonne IV, Tafel VII, VIII und IX.)

Die Berechnung der Potentialdifferenzen geschieht analog wie beim vorigen Fall. Auch hier habe ich die [J']-Ionen ausgerechnet, indem ich zunächst aus der Gleichung

$$K_1 = \frac{[(HgJ_2)_3\,(SCN)_2]}{[(HgJ_2)]^3 . [(SCN)]^2}$$

die Grösse $[HgJ_2]^3$ ermittelte und dann mit Hilfe der Massenwirkungsgleichung:

Tafel VII. (KSCN = 2 N.)

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Verdünnungsgrad	Potentiale	Potentialdifferenzen	$[Hg^{\cdot\cdot}]$	$[J'] = \sqrt{\frac{K_2[HgJ_2]}{[Hg^{\cdot\cdot}]}}$	$\frac{[J']}{[SCN]^2}$	$K_6 \frac{c}{3} = \frac{[J']^3 \times [SCN]^{14}}{[Hg^{\cdot\cdot}]}$
8	0.2542		$3.9.10^{-27}$	$4.08.10^{-2}$	$4.10.10^{-2}$	$6.0.10^{75}$
		0.0029				
16	0.2573		$3.1.10^{-27}$	$4.08.10^{-2}$	$4.10.10^{-2}$	$6.0.10^{75}$
		0.0037				
32	0.2610		$2.4.10^{-27}$	$4.12.10^{-2}$	$4.14.10^{-2}$	$5.4.10^{75}$
		0.0026				
64	0.2636		$2.1.10^{-27}$	$4.04.10^{-2}$	$4.06.10^{-2}$	$4.7.10^{75}$
		0.0025				
128	0.2671		$1.5.10^{-27}$	$4.08.10^{-2}$	$4.10.10^{-2}$	$5.5.10^{75}$

Tafel VIII. (KSCN = 1 N.)

I	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Verdünnungsgrad	Potentiale	Potentialdifferenzen	$[Hg^{\cdot\cdot}]$	$[J']$	$\frac{[J']}{[SCN']^2}$	K_5
16	0.2267		$3.3.10^{-26}$	$1.25.10^{-2}$	$3.44.10^{-2}$	$16.8.10^{+75}$
		0.0040				
32	0.2307		$2.5.10^{-26}$	$1.28.10^{-2}$	$3.53.10^{-2}$	$18.3.10^{75}$
		0.0030				
64	0.2337		$2.0.10^{-26}$	$1.28.10^{-2}$	$3.53.10^{-2}$	$17.8.10^{75}$
		0.0031				
128	0.2368		$1.5.10^{-26}$	$1.29.10^{-2}$	$3.55.10^{-2}$	$21.2.10^{75}$
		0.0025				
256	0.2393		$1.28.10^{-26}$	$1.26.10^{-2}$	$3.47.10^{-2}$	$17.0.10^{75}$

Tafel IX. (KSCN = $^1/_2$ N.)

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Verdünnungsgrad	Potentialmessungen	Potentialdifferenzen	$[Hg^{\cdot\cdot}]$	$[J']$	$\frac{[J']}{[SCN']^2}$	K_5
16	0.2038		$2.0.10^{-25}$	$5.08.10^{-3}$	$4.14.10^{-2}$	49.10^{+75}
		0.0030				
32	0.2068		$1.6.10^{-25}$	$5.04.10^{-3}$	$4.10.10^{-2}$	47.10^{75}
		0.0024				
64	0.2092		$1.3.10^{-25}$	$5.01.10^{-3}$	$4.09.10^{-2}$	44.10^{75}
		0.0029				
128	0.2121		$1.05.10^{-25}$	$4.9.10^{-3}$	$4.07.10^{-2}$	42.10^{75}
		0.0033				
256	0.2154		$0.8.10^{-25}$	$5.01.10^{-3}$	$4.09.10^{-2}$	50.10^{75}

$$[Hg^{\cdot\cdot}] \times [J']_2 = K_2 . HgJ_2$$

die Jodionen bestimmte.

Die Konstante K_2 hat Morse[1]) zu 1.10^{-25}, Sherrill[2]) zu 4.10^{-25} gefunden. Wenn man jedoch statt des von Sherrill benutzten Wertes der $[Hg^{\cdot\cdot}]$ Ionenkonzentration den von Ley und Heimbucher[3]) anwendet, so kommt man fast auf die von Morse angegebene Zahl.

Ich fand auch hier, dass das Verhältnis von $[J']:[Br']^2$ ein konstantes für alle Konzentrationen des Komplexes ist. Die Konstante K_5 zeigt einen deutlichen Gang. Es liegt dies wohl daran, das KSCN in konzentrierten Lösungen etwas weniger einfache Anionen hat als KCl. Dieser Fehler muss natürlich bei einer Gleichung, die das Glied $[SCN']^{14}$ enthält, sehr zur Geltung kommen.

V. Untersuchungen über die Reaktionen zwischen Kaliumbromidlösungen und festem Quecksilbercyanid.

Wenn man Kaliumbromidlösung mit Quecksilbercyanid zusammenbringt, geht zunächst etwas Cyanid in Lösung. Jedoch bald hört dies auf, und das krystallisierte Quecksilbercyanid wandelt sich in ein weisses Pulver um, das sich mit dem schon bekannten Doppelsalze $[KBr.Hg(CN)_2]$ als identisch herausstellte.

Uns interessiert hauptsächlich die Lösung.

Ich stellte eine Normallösung von KBr her und eine bei 25° mit $Hg(CN)_2$ gesättigte Lösung, die am Boden reichliche Mengen von ungelöstem Cyanid enthielt. Beide schüttelte ich im Thermostaten und setzte zur ersten Lösung von Zeit zu Zeit $Hg(CN)_2$, zur zweiten KBr. Es zeigte sich, dass der Quecksilbergehalt in beiden Lösungen sich einander näherte und schliesslich gleich wurde. An diesem Punkte war der KBr Gehalt beider Lösungen derselbe. Ein

---

[1]) Ztschr. f. physik. Chemie 36, 402 (1901).
[2]) loc. cit.
[3]) loc. cit.

weiterer Zusatz der Agentien $Hg(CN)_2$ resp. KBr beinflusste die Zusammensetzung der Lösung in keiuer Weise. Die Analyse der Lösung wurde in der Weise vorgenommen, dass das Quecksilber mit der Sulfidmethode, der KBr Gehalt mittelst einer gestellten Silbernitratlösung bestimmt wurde. In der Tafel X wurde die Angabe Sherrills, dass das $Hg(CN)_2$ bei 25° 0,44 normal löslich sei, benutzt, um die Menge des Quecksilberkomplexes in der Lösung zu bestimmen.

Man sieht aus den Kolonnen V und VI der Tafel X, dass in der Lösung das KBr und das in einen Komplex gebundene $Hg(CN)_2$ fast äquimolar sind. Es ist wohl auch anzunehmen, dass in der Lösung sich der Komplex $[KHg(CN)_2Br]$ resp. dessen Ionen befinden.

VI. Untersuchungen des Systems Quecksilbercyanid und Rhodankaliumlösung.

Bei dieser Untersuchung ergaben sich ganz analoge Erscheinungen, wie bei der vorigen. Auch hier fiel ein Doppelsalz $[KSCNHg(CN)_2]$ aus, und ich erhielt ein univariantes System, wie es ja die Phrasenregel unter diesen

Tafel X.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
	Komponenten der Lösung	Aus 100 ccm. gefälltes HgS	Mittel aus Kol. II	Gelöstes $HgCN_2$ in Konzentrationen	Löslichkeitserh. (komplex. $HgCN_2$)	Konzentration des $[K^+]$
1	KBr + $HgCN_2$	15.438 15.410 15.416	15.420	0.654	0.214	0.215
2	KSCN + $HgCN_2$	11.294 11.252 11.261	11.269	0.486	0.046	0.048

Umständen verlangt. Die Zusammensetzung der Lösung, die mit beiden Bodenkörpern, $Hg(CN)_2$ und Doppelsalz, im Gleichgewicht steht, ist hier ähnlich wie im vorigen Falle. Auch hier sind das Alkalisalz und das komplexe Quecksilbersalz fast äquimolekular. Wir haben auch hier einen Komplex in der Lösung anzunehmen von der Form $[Hg(CN)_2SCN]'$.

Zum Schluss dieser beiden Untersuchungen möchte ich noch auf eines aufmerksam machen.

Vergleicht man die HgJ_2-Komplexe mit denen des $Hg(CN)_2$, so erkennt man die viel grössere Beständigkeit der letzteren. Während das HgJ_2 nur einen kleinen Teil des in der Lösung vorhandenen Alkalisalzes in Anspruch nimmt, verbraucht das $Hg(CN)_2$ fast alles bis auf einen fast verschwindenden Rest.

VII. Untersuchung des Systems Kalilösung und Merkurijodid.

I. Wenn man ganz konzentrierte Kalilösung mit HgJ_2 zusammenbringt, so wandelt sich das HgJ_2 in einen schneeweissen Körper um, der, soweit ich sehe, in der Literatur noch nicht erwähnt worden ist. Er bildet eine weisse käsige Masse, die beim Stehen im Lichte sich mit einer dunkelen Haut überzieht. An der Luft ist er nicht beständig, sondern scheidet sehr schnell Merkurioxyd ab. Mir war es daher nicht möglich, ihn zu trocknen. Ich bewahrte ihn unter konzentrierter KOH im Dunkeln auf. In Wasser löst er sich unter Zersetzung teilweise auf. Die Lösung wird alkalisch und enthält Hg und J; am Boden scheidet sich HgO ab.

Dagegen ist der Körper in fünffach normaler KOH löslich, scheinbar ohne sich zu zersetzen; in zehnfach normaler und noch konzentrierterer Lauge aber so gut wie unlöslich.

Ich stellte fest, dass er Hg, OH und J enthielt. Das Verhältnis von [J] zu [Hg] in dem Körper bestimmte ich, indem ich eine beliebige Menge in einem Tiegel absaugte und auf Qnecksilber und Jod analysierte. Bei der ersten

der beiden angegebenen Analysen habe ich möglichst alle Mutterlauge weggesaugt. Dabei zersetzte sich aber der Körper schon teilweise in HgO. Ich musste deshalb etwas zu wenig Jod erhalten. Im zweiten Fall trieb ich das Ab-

Tafel XI.

(Analyse des [Hg,J,OH] Komplexes).

a.) Bestimmung des Verhältnisses von Hg:J.

	Elektrolytisch abgeschiedenes Hg	Hg in Molen	Abgeschiedenes AgJ	J in Molen	Verhältnis von Hg:J
1	2.0724	0.01035	1.0720	0.0457	1 : 0.443
2	1.2848	0.0064	0.7843	0.00333	1 : 0.521

b.) Bestimmung des Verhältnisses von Hg:OH.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
	Auf 50ccm. KOH angewandtes HgJ_2	Normalität der KOH vor Zusatz von HgJ_2	Normalität der KOH nach Zusatz von HgJ_2	Differenz der Kol. II u. III	Verhältnis von Hg : OH	Mittel
1	17.385	13.98	11.70	2.28	1 : 2.98	
2	9.564	13.97	12.74	1.23	1 : 2.92	2.978
3	11.543	16.11	14.57	1.54	1 : 3.03	
4	14.31	16.09	14.21	1.88	1 : 2.98	

saugen nicht so weit, sondern analysierte den vollkommen unzersetzten Körper, der aber etwas Mutterlauge enthielt. In diesem Fall musste ich etwas zu viel Jod erhalten. Aus den Analysen (Tafel XIa) geht hervor, dass

$$Hg : J = 2 : 1$$

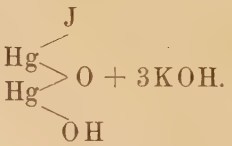
sich verhält. Es blieb noch übrig, die Anzahl (OH]-Gruppen zu bestimmen, die der Körper enthielt. Eine direkte Analyse war wegen der Zersetzlichkeit der Körpers unmöglich. Ich musste deshalb eine indirekte Analyse anwenden. Zu einer abgewogenen Menge Merkurijodid tat ich eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter Kalilauge, deren Titer ich kannte. Bestimmte ich dann den Titer der Lauge, nachdem sich der weisse Körper gebildet hatte, so konnte ich aus der Differenz der beiden Titer bestimmen, wieviel (OH) von einer bestimmten Menge Salz verbraucht wurde. Die Tafel XIb giebt vier Analysen. Im Durchschnitt verhält sich nach diesen Analysen

$$Hg : OH = 1 : 2{,}978$$

Das Salz hat also die Formel $K_3Hg_2J(OH)_6$ oder wenn man es anders schreiben will:

$$Hg_2J(OH)_3 + 3\ KOH.$$

Ich habe etwas zu wenig (OH) gefunden. Dies deutet wohl darauf hin, dass ein Wasser aus dem Molekül austritt. Wir hätten dann die Formel



II. Schüttelt man einfach normale Kalilauge mit HgJ_2, so löst sich dies Salz auf. Aus der Lösung scheidet sich aber Quecksilberoxyd ab, und die Lösung verliert einen Teil ihrer Alkalität. Wir erhalten dieselbe Lösung, ob wir von $(HgJ_2 + KOH)$ oder von $(HgO + KJ)$ ausgehen, wenn wir nur dafür sorgen, dass die $[K^{\cdot}]$-Ionen in beiden Lösungen die

Tafel XII.

Konzentr. der ursprg.-lichen KJ Lösg.	Aus 100ccm. abgeschiedenes Hg	Gelöstes Hg in Mol pro Liter	Das durch [OH] ersetzte [J'] in Prozenten der ursprünglichen [J'] Konzentration	[OH] in Mol pro Liter	Das restierende Jod in Prozenten des ursprünglichen	[J'] in Mol pro Liter
1	2.603	0.130	76.1 %	0.761	23.9 %	0.239
1/2	0.6800	0.34	86.5 %	0.4315	13.85 %	0.0685
1/4	0.2132	0.0106	92.2 %	0.230	7.7 %	0.020
1/8	0.0906	0.0045	96.0 %	0.120	4.0 %	0.005

gleiche Konzentration haben. Da man eine reine karbonatfreie Lösung von KOH nicht so einfach herstellen kann, wie eine Jodkaliumlösung von bestimmtem Gehalt, so wurden bei den folgenden Versuchen HgO und KJ als Ausgangsmaterialien gewählt. Zunächst wurden die Mengen Quecksilber bestimmt, die sich in verschiedenen Konzentrationen von Jodkalium lösen. Auch diese Lösungen mussten mindesten 3×24 Stunden im Thermostaten geschüttelt werden, ehe Gleichgewicht eintrat. Ferner wurde durch Titration das gesamte [OH] der Lösung — sowohl das freie, wie das an ein Komplex gebundene — bestimmt, und schliesslich wurde das in der Gleichgewichtslösung befindliche Jod durch Rechnung gefunden. Es wurde nämlich von dem bekannten Jodgehalt der Ausgangslösung soviel abgezogen, als der gefundenen (OH) Menge äquivalent ist. Denn in letzter Linie wenn wir von Komplexbildungen absehen, verläuft ja unsere Reaktion nach folgender Gleichung

$$Hg(OH)_2 + 2\,(J') = HgJ_2 + 2\,(OH').$$

An Stelle jedes durch HgJ_2 gebundenen [J'] tritt ein [OH']. In den erhaltenen Lösungen existierten sicher mehrere Komplextypen. Zunächst wird das von Sherrill bestimmte [HgJ_2, J]-Komplex vorhanden sein; ferner das [HgO, OH]-Komplex. Ein Handversuch überzeugte mich, dass von dem letzteren sich nur geringe Mengen in meinen Lösungen bilden können. Die in Lösung gegangene Menge Quecksilber ist grösser, als sich durch diese beiden Komplexe erklären liesse, wie ein Vergleich mit Sherrill'schen Angaben zeigt. Es muss also noch ein dritter Komplex aus den Komponenten [HgJ, OH,] existieren. Dieser Schluss ergibt sich auch aus den Resultaten der letzten Tafeln. Die Lösungen, deren Potentiale in diesen Tabellen verzeichnet sind, waren so hergestellt, dass die Komplexlösung mit einer Jodkaliumlösung verdünnt wurde, deren Gehalt an [K·]-Ionen ebenso gross war wie der der Komplexlösung. Existierte nur der Sherrill'sche [HgJ_4] Komplex, so hätten wir die Gleichungen

$$Hg(OH)_2 + 2\,(J') = HgJ_2 + 2\,(OH')$$
$$HgJ_2 + 2\,(J') = (HgJ_4'')$$

Tafel XIII. (K· = 1 N).

Verdünnungsgrad	Potentiale	[Hg··] in Konzentrationen	[J']-Ionen-Konzentration	Komplexes Hg in Mol./Liter	$K_5 \left(=\frac{[HgJ_4]}{[Hg^{\cdot\cdot}]\cdot[J']^4}\right)$
2	0.3622	$8.4.10^{-31}$	0.48	0.065	$1.46.10^{30}$
4	0.3996	$4.7.10^{-32}$	0.74	0.032	$2.3.10^{30}$
8	0.4197	$9.9.10^{-33}$	0.87	0.016	$2.8.10^{30}$
16	0.4340	$3.3.10^{-33}$	0.93	0.008	$3.2.10^{30}$
32	0.4451	$1.3.10^{-33}$	0.96	0.004	$3.6.10^{30}$

und daraus erhielten wir die Massenwirkungsgleichung:

$$K_1 = \frac{[HgJ_4'']}{HgJ_2 \cdot (J')^2}$$

oder

$$K_5 = \frac{K_1}{K_2} \frac{[HgJ_4'']}{[Hg^{\cdot\cdot}] \times [J']^4}$$

K_1, K_2, K_5, sind Konstante, deren Indices wie in der Sherrill'schen Arbeit gewählt sind.

Die Konstante K_5 findet Sherrill zu $(1{,}9 \pm 0{,}3)\ 10^{30}$. Auf den neuen Wert der Normalelektrode umgerechnet gibt dies $(3{,}4 \pm 0{,}5)\ 10^{30}$.

Tafel XIV. ($K \cdot = {}^1/_2$ N).

Verdünnungsgrad	Potentiale	$[Hg^{\cdot\cdot}]$-Ionen-Konzentration	$[J']$-Ionen-Konzentration	Komplexes Hg	$K_5 \left(=\frac{[HgJ''_4]}{[Hg^{\cdot\cdot}] \cdot [J']^4}\right)$
2	0.3410	$2.55.10^{-30}$	0.25	0.018	$1.8\ 10^{30}$
4	0.3779	$2.6.10^{-31}$	0.37	0.009	$1.84.10^{30}$
8	0.3976	$5.4.10^{-32}$	0.43	0.0045	$2.4.10^{30}$
16	0.4126	$1.7.10^{-32}$	0.46	0.0023	$2.9.10^{30}$

Tafel XV. ($K \cdot = {}^1/_4$ N).

Verdünnungsgrad	Potentiale	$[Hg^{\cdot\cdot}]$	$[J']$	Komplexes Hg in Mol Liter	$K_5 \left(=\frac{[HgJ''_4]}{[Hg^{\cdot\cdot}] \cdot [J']_4}\right)$
2	0.3260	$1.4.10^{-29}$	0.124	0.0053	$1.6.10^{30}$
4	0.3590	$1.1.10^{-30}$	0.187	0.0026	$1.9.10^{30}$
8	0.3770	$2.65.10^{-31}$	0.218	0.0013	$2.2.10^{30}$
16	0.3919	$8.4.10^{-32}$	0.234	0.00065	$2.6.10^{30}$

Tafel XVI. ($K' = {}^1/_8$ N).

Verdünnungsgrad	$[Hg^{\cdot\cdot}]$ in Konzentrationen	Potentiale	$[J']$	Komplexes Hg in Mol./Liter	K_5 $\left(=\frac{[HgJ''_4]}{[Hg^{\cdot\cdot}].[J']^4}\right)$
2	$4.7.10^{-29}$	0.3109	0.061	0.002	$3.1.10^{30}$
4	$3.85.10^{-30}$	0.3433	0.093	0.001	$3.5.10^{30}$
8	$9.4.10^{-31}$	0.3612	0.109	0.0005	$3.7.10^{30}$
16	$5.2.10^{-31}$	0.3687	0.117	0.00025	$2.6.10^{30}$

Aus den Tafeln ersieht man, dass dieser Wert von K_5 meist erst bei grosser Verdünnung des Komplexlösung mit KJ erreicht wird.

Eine Formel für den gemischten Komplex habe ich nicht aufgestellt.

Im chemischen Institut der Universität Breslau, dem als Direktor Herr Geheimrat Prof. Dr. Ladenburg vorsteht, wurde diese Arbeit auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Abegg ausgeführt.

Diesen beiden Herren, sowie dem Dekan der philosophischen Fakultät im Jahre 1903/04, Herrn Prof. Dr. Hintze, bin ich durch das mir bewiesene Wohlwollen zu grossem Danke verpflichtet. Herrn Prof. Dr. Abegg danke ich speciell noch für die Anregung zu dieser Arbeit und die wertvolle Unterstützung bei der Ausführung derselben.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Fulda, evangelicher Konfession, bin in Sangerhausen (Provinz Sachsen) am 24. XII. 1879 als Sohn des verstorbenen Gymnasialdirektors Dr. A. Fulda geboren. Den Schulunterricht erhielt ich in meiner Heimat, zunächst in der Bürgerschule und später im Gymnasium der Stadt Sangerhausen. Ostern 1899 verliess ich die letztere Schule mit dem Zeugnis der Reife. Ich bezog zunächst die Universität Zürich um Chemie zu studieren. Im Herbst 1899 ging ich auf das eidgenössische Polytechnikum über. Auf dieser Hochschule blieb ich bis Ostern 1903. Ich bestand im Herbst 1901 das Vorexamen und erhielt auf Grund einer mündlichen Prüfung und der praktischen Arbeiten im Laboratorium im W.-S. 1903 das Diplom als technischer Chemiker. (Spezialrichtung: Elektrochemie).

Um mich noch etwas weiter besonders in der physikalischen Chemie auszubilden, liess ich mich im S.-S. 1903 an der Universität Breslau immatrikulieren und arbeite seitdem im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Abegg.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Kollegien und Praktika folgender Herren:

Abegg, Abeljanz, Bamberger, Constam, Gnehm, Ladenburg, Lorenz, Lunge, Treadwell, Werner, Grubemann, Hintze, Sachs, Frech, Heim, Lang, Grossmann, Pernet†, H. F. Weber, A. Weber, J. Keller, Rudio, Baumgartner, Platter, Wolf, Vetter, Stiefel, Heinemann.

Ihnen allen spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Thesen.

1. Wenn man in einer Lösung, die zwei Stoffe mit dem gleichen Anion enthält, das Verhältnis dieser beiden Stoffe bestimmt festgelegt hat, so kann man die Konzentration des gemeinsamen Anions nicht mehr variieren.
2. In einer Lösung besteht zwischen einfachen Ionen und komplexen Ionen kein prinzipieller Unterschied. Streng genommen sind alle Ionen einer Lösung Komplexionen.
3. Ein zwingender Nachweis für die Existenz einer metastabilen Grenze ist noch nicht erbracht.
4. Die Existenzen von Ionenkonzentrationen, die kleiner sind als 10^{-14}, sind mit der Atomtheorie schwer oder gar nicht zu vereinbaren.